

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.**

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

В.А. Пивовар, Е.В. Попок

Научный руководитель – к.х.н., С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Технология синтеза Фишера-Тропша довольно актуальна в настоящее время ввиду таких факторов, как необходимость утилизации углеродсодержащих продуктов, ужесточением требований к характеристикам и свойствам моторных топлив, или монетизацией попутного нефтяного газа, который так тщательно сжигается на факельных установках российской нефтедобывающей промышленности. На современном производстве в оформлении процесса одну из передовых ролей играет катализатор. Выбор того или иного катализатора зависит от качества и свойств используемого сырья, условий протекания технологического процесса и потребностей рынка в конечных продуктах. В связи с вышесказанным основным направлением развития синтеза Фишера-Тропша является разработка и исследование катализаторов нового поколения, объединяющие в себе такие характеристики как высокая селективность, продуктивность, а главное стабильность отклика при введении технологического процесса.

В мировой промышленности известно достаточно много способов получения различных порошков. Одним из перспективных способов является метод электрического взрыва проводника. Для экспериментов использовали скрутку из 4-х проводников: 3 стальные проволоки марки СВ08, диаметром 0,4 мм. (содержание Fe не менее 98,5 масс.%) и одну кобальтовую проволоку марки К1 диаметром 0,3 мм. (содержание Co не менее 99 масс.%). Опыты проводили с использованием конденсаторной батареи суммарной емкостью 2,7 мкФ, которую заряжали до начального уровня напряжения 30 кВ. Длина взрывающего проводника составляла 70 мм, все эксперименты осуществлялись в среде аргона при давлении 2 атм. [1].

После гомогенизации порошок анализировался в процессе синтеза жидких углеводородов в качестве катализатора по методу Фишера-Тропша.

Исследования были проведены на лабораторной установке, разработанной и изготовленной ЗАО «Катакон», г. Новосибирск, работающей при повышенном давлении, схема которой представлена на рисунке 1 [2]. После загрузки в реактор, катализатор просушивался при температуре 120 °С в среде азота для удаления химически несвязанной воды с поверхности активных центров катализатора. Все образцы порошка подвергались предварительному восстановлению в токе водорода в течение 3 часов при температуре 300 °С. Восстановление образцов катализатора позволяет удалять с их поверхности связанную воду и другие газы, адсорбированные из окружающей среды.

Опыты проводились при следующих условиях: объем загружаемого катализатора составлял 8 см³, что идентично 26,14 г. Суммарный расход реагентов – 120 мл/мин. Опыты проводились под давлением 10 атм. Для проведения исследования использовалось соотношение реагентов H₂:CO = 2:1. При постепенном увеличении температуры, с шагом 10-20 °С в 30 минут проводился анализ содержания углеводородных газов в продуктах синтеза, результаты которого показаны в таблице 1. Газообразные продукты синтеза анализировались непосредственно во время проведения опытов на хроматографическом комплексе «Кристалл 5000». В состав получаемых газов входят углеводороды нормального и изо-строения с количеством атомов углерода от 1 до 6.

Таблица 1

Зависимость концентрации компонентов в отходящем газе от температуры процесса

Компоненты	Температура технологического процесса внутри реактора, °С														
	137	156	182	200	220	241	261	270	281	293	324	339	353	367	382
C₂H₆	0,152	0,149	0,138	0,138	0,15	0,158	0,156	0,132	0,157	0,164	0,225	3,82	3,394	9,457	0,2
Этилен	0	0	0	0,001	0,001	0,003	0,006	0,008	0,009	0,011	0,018	0,018	0,02	0,021	0,018
ацетилен	0	0	0	0,001	0,003	0,007	0,016	0,026	0,029	0,034	0,052	0,054	0,056	0,037	0,017
C₃H₈	0,004	0,002	0,001	0,002	0,004	0,007	0,019	0,047	0,07	0,12	0,342	0,481	0,648	0,428	0,163
Циклопропан	0	0,001	0,003	0,01	0,022	0,046	0,124	0,258	0,332	0,466	0	0	0	0	0,382
Пропадиен	0	0	0	0	0	0,001	0,003	0,009	0,015	0,025	0,064	0,079	0,088	0,055	0,023
C₄H₁₀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Бутен	0	0	0	0	0,001	0,002	0,004	0,01	0,014	0,022	0,051	0,064	0,075	0,05	0,02
i-C₅H₁₂	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0,002	0,006	0,014	0,019	0,027	0,056	0,069	0,079	0,044	0,016
neo-C₅H₁₂	0	0	0	0	0	0,001	0,003	0,008	0	0	0	0	0,001	0	0,014
C₆H₁₄	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,001	0,002	0,002	0,004	0,004
C₅H₁₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
i-C₄H₁₀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

С учетом полученных данных можно сделать вывод, что максимальный выход анализируемых веществ при 353 °С, но параллельно преобладают побочные реакции, такие как образование метана и углекислого газа. Дальнейший рост температуры приводит к деградации выхода исследуемых компонентов. Оптимальным температурным интервалом является 281-324 °С.

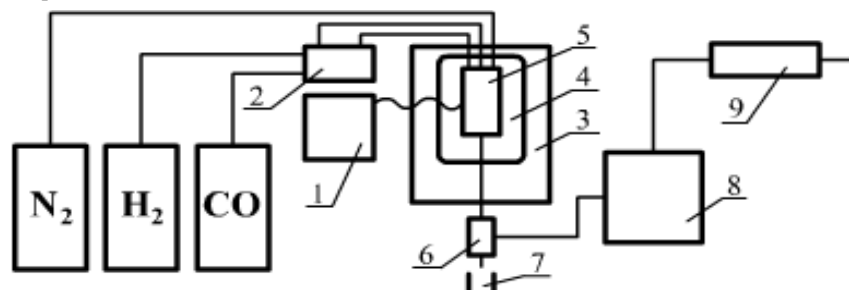


Рис 1. Схема каталитической установки: 1 – регулятор температуры, 2 – блок дозирования газов, 3 – термошкаф, 4 – рубашка реактора, 5 – реактор, 6 – сепаратор, 7 – приёмник, 8 – хроматографический комплекс, 9 – вытяжка

На втором этапе эксперимента проводилось исследование влияния давления на процесс синтеза углеводородов. Для увеличения выхода жидких продуктов давление в реакторе плавно снижали с 14,5 до 3,5 атм., для проведения данного эксперимента была выбрана температура 353 °С, как наиболее выгодная с точки зрения максимального образования углеводородов в газовом продукте синтеза. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.

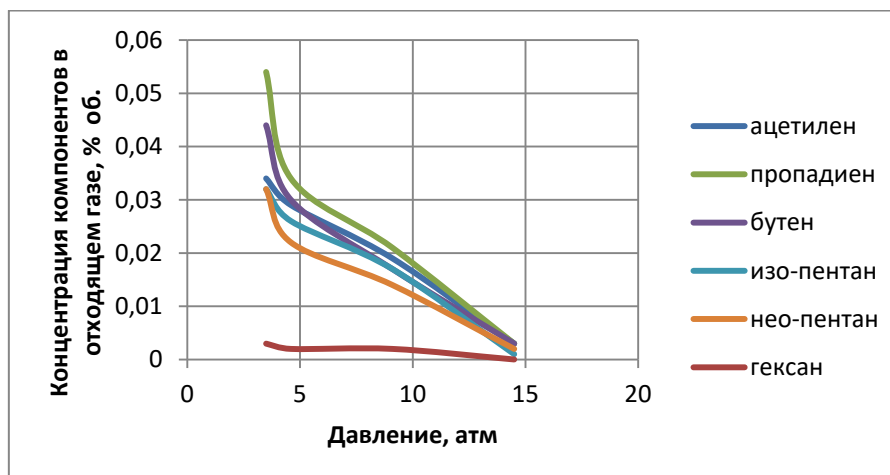


Рис 2. Зависимость выхода основных компонентов в отходящем газе от давления реакции

Как видно из графика, с повышением давления на данном катализаторе концентрация углеводородов в отходящем газе закономерно снижается, что согласуется с теоретическими представлениями о механизме процесса. Выход побочного продукта – CH_4 , наоборот, увеличивается с 6,33 до 14,22. Что касается второго побочного продукта – CO_2 , то его отклик на изменение давления незначителен, и в интервале всего эксперимента, оставался почти без изменений.

Выводы

1 Катализатор на основе порошка состава: Fe-80%, Co-20% показывает определенную активность в синтезе углеводородов из CO и H_2 , общая степень конверсии монооксида углерода в рабочем интервале температур составляет 25 – 45 %, в ходе синтеза образуются газообразные и жидкие углеводороды различного строения.

2. Уменьшение давления процесса приводит к увеличению выхода углеводородов в потоке газа и снижению побочных продуктов, что говорит о необходимости проведения процесса при пониженном давлении, близкого к атмосферному.

3. Катализатор на основе порошка состава: Fe-80%, Co-20% является перспективным образцом, однако для увеличения его активности необходимо установить и получить оптимальные значения удельной поверхности и оптимальную пористую структуру.

Литература

1. Барашников АА., Титов М.Н. Получение сплава Fe-Co методом электрического взрыва проводника// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых, 20–23 мая 2019 г., г. Томск. — Томск: Изд-во ТПУ, 2019. — [С. 35-36].
2. Sun, J., Zheng, S., Zhang, K., Song, D. The crystal plane effect of CoFe nanocrystals on Fischer-Tropsch synthesis // Journal of Materials Chemistry A. 2014. V.2. I.2. P. 13116-13122.